

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent: JP9309171A  
Title: COMPOSITE MATERIAL FOR TOE PROTECTION WITHIN SAFETY SHOES ;  
Abstracted Patent: FR2748965 ;  
Publication Date: 1997-11-28 ;  
Inventor(s): FUJII MIKIYA; ISHIDA TOMOHISA; TANAKA YOSHIHARU ;  
Applicant(s): YKK CORP (JP) ;  
Application Number: FR19970006156 19970521 ;  
Priority Number(s): JP19960149719 19960522 ;  
IPC Classification: B32B5/28; A43B23/08; A43C13/14 ;  
Equivalents: CN1174780 ;

**ABSTRACT:**

Composite material with reinforcing fibres has a central layer (1) made up of several thermoplastic resin layers (4a) reinforced by a woven material or cloth with interleaved unidirectional reinforcing fibres (5a) and by surface layers (3) made up of thermoplastic resin reinforced by random reinforcing fibres. Both layers are connected by a single support on opposite sides of the central layer (1). The softening or yield point of the central layer is lower than that of the outer layer. The protecting shell for the toes is formed by casting of the material using heat and pressure to standard JIS T8101 for security shoes.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-309171

(43) 公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 5/28			B 3 2 B 5/28	A
A 4 3 B 23/08			A 4 3 B 23/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-149719

(22) 出願日 平成8年(1996)5月22日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(71) 出願人 000006828

ワイケイ株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(72) 発明者 田中 嘉治

富山県下新川郡入善町田中428

(72) 発明者 石田 智久

埼玉県上福岡市元福岡2-11-14

(72) 発明者 藤井 幹也

福島県福島市鎌田字月ノ輪山5-80

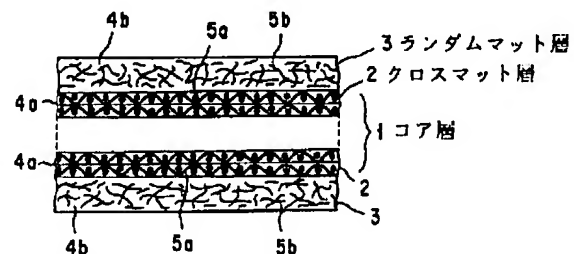
(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料及びそれから作製された安全靴先芯

(57) 【要約】

【課題】 強化繊維の含有率を多くし、樹脂含有率を下げて成形品の強度低下や外観不良を生ずることがなく、成形性に優れた軽量で高強度の繊維強化複合材料、及びそれから作製された耐圧迫強度の大きな安全靴の先芯を提供する。

【解決手段】 繊維強化複合材料は、強化繊維5aの繊維物もしくは編物又は一方向性の強化繊維で補強された複数枚の繊維強化熱可塑性樹脂4aの層(クロスマット層)2からなるコア層1と、その両側面に一体的に接合されたランダム状の強化繊維5bで補強された繊維強化熱可塑性樹脂4bの層(ランダムマット層)3とからなる。クロスマット層に用いる熱可塑性樹脂としては、ランダムマット層で用いる熱可塑性樹脂の軟化点よりも低い熱可塑性樹脂を用いる。このような繊維強化複合材料を加熱、加圧成形して安全靴先芯を作製することにより、JIS T8101革製安全靴S種に合格する高強度の安全靴先芯が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 強化繊維の織物もしくは編物又は一方性の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層と、ランダム状の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層とが一体的に接合された繊維強化複合材料であって、上記強化繊維の織物もしくは編物又は一方性の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層に用いた熱可塑性樹脂の軟化点が、上記ランダム状の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層で用いた熱可塑性樹脂の軟化点よりも低いことを特徴とする繊維強化複合材料。

【請求項2】 前記強化繊維の織物もしくは編物又は一方性の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層の少なくとも1枚が、一方性織りされた強化繊維又は一方性の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層からなることを特徴とする請求項1に記載の繊維強化複合材料。

【請求項3】 前記ランダム状の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層中の強化繊維の含有量が45～80重量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の繊維強化複合材料。

【請求項4】 前記ランダム状の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層中の強化繊維が、線径9～23 $\mu$ m、カット長さ1/2インチ～2インチの繊維であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の繊維強化複合材料。

【請求項5】 前記強化繊維の織物もしくは編物又は一方性の強化繊維で補強された複数の繊維強化熱可塑性樹脂層の積層体と、その両側面に一体的に接合されたランダム状の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層とからなることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の繊維強化複合材料。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の繊維強化複合材料を加熱、加圧成形して作製した安全靴先芯。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高強度の繊維強化複合材料に関し、特に、ホットスタンピング成形、高速圧縮成形や、比較的厚手の深絞り立体的形状を有する成形品への成形に好適に用いることができ、また、軽量でしかも機械的強度を要求される分野の用途に好適に用いることができる繊維強化複合材料に関する。本発明はまた、その繊維強化複合材料を成形して得られる靴先芯に関し、特に、靴、ブーツなどに適用して靴先を構造的に補強し、靴の安全性を高める安全靴先芯に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ホットスタンピング成形や高速圧縮成形に用いられる繊維強化熱可塑性樹脂の成形用シート材料は、チョップドストランドマット、フィラメント

マット、不織布等、それぞれ単一形態の補強材で補強した繊維強化熱可塑性樹脂で構成されている。また、強化繊維を引き揃えてなる一方向性の補強材で補強されたスタンピング成形用のシート材料も開発されている。一方、安全靴における先芯は、重量物の落下に対する保護のために靴の甲の部分の強度がきわめて重要視されているため、鋼製のものしか実用化されていない。しかしながら、鋼製の先芯を用いた安全靴は重量が大きくなるため、着用者の作業性が問題となる。最近になって、安全靴の軽量化を図るため、ガラス繊維等の補強用長繊維で補強した熱可塑性樹脂製のものが提案されている。

【0003】しかしながら、マットや不織布で補強した成形用シート材料から作った成形品は、強度が低く、そのため、安全靴先芯のように高強度を要求される用途には適さない。また、このシート材料を深絞り成形すると、シート材料に大きく引き伸ばされる部分が生じ、その部分では補強材も引き伸ばされるため、強度が低下したり肉厚が薄くなるという問題があり、この点からも安全靴先芯には適していない。一方、一方向性の補強材で補強されたシート材料では、当然のことながら、成形品の強度に方向性が生じ、安全靴先芯のように方向性に関係なく高強度を要求される成形品の製造には適していない。

【0004】前記のような問題を解決するために、本出願人らは先に、強化繊維からなる織物又は編物で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層の両側面に、強化繊維からなるランダムマット状物で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層とを接合したサンドイッチ構造、あるいはその逆の構造の成形用シート材料を提案している（特開平5-147146号）。このシート材料の基本構造の一例は図1に示すとおりであり、母材（マトリックス）の熱可塑性樹脂4aがガラス繊維等の強化繊維5aからなる織物又は編物で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層2（以下、クロスマット層という）をコア層1もしくは強化層とし、その両側面に熱可塑性樹脂4bがストランド状の強化繊維5bで補強された繊維強化熱可塑性樹脂層3（以下、ランダムマット層という）をスキン層もしくは流動層として一体的に接合した3層構造を有する。なお、図1に示す例の場合、クロスマット層2の枚数（ply数）は2枚である。また、前記特開平5-147146号には、一つのシート材料を構成するコア層1とスキン層3には、接着性の点から原則として同一種類のマトリックス樹脂を使用することが教示されている。このような構造のシート材料を用いることにより、ホットスタンピング成形や高速圧縮成形で立体的形状に成形する場合に、しわや折り目を発生させることがなく、また強度に方向的な差異のない成形品を製造することが可能となる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記シート材料は、軽

量でありながら、安全靴先芯の規格(JIS T8101 革製安全靴L種(軽作業用): 圧迫強度450kg以上)に合致した強度を有する。しかしながら、最近では、安全靴先芯の性能のさらなる向上が要求されており、JIS T8101 革製安全靴S種(普通作業用)に規定する1,100kg以上の圧迫強度に耐えるものが望まれている。当然のことながら、JIS規格S種に規定される要求を満たすためには、材料自体の強度レベルに高いものが要求されるため、材料構成が複雑となり、しかも、ランダムマット層やクロスマット層中の強化繊維の含有量も高くしなければならない。

【0006】前記したシート材料を用いてより高強度が要求されるJIS規格S種の安全靴先芯を作製しようとする場合、強度保持用のクロスマット層として8~10枚以上含むものが必要となる。このように材料中のランダムマット層よりもクロスマット層の枚数がかかなり多くなると、剛性が増して金型への挿入性が悪くなると共に、成形時の流動性が悪くなってショート・ショットの傾向が大きくなる。また、強度向上のためにコア層中のクロスマット層の枚数が多くなると、シート材料作製時に、空気を巻き込んだボイドの発生が多くなる傾向にあり、このようなシート材料を用いて製造した成形品にフクレを生じたり、外観不良や強度低下やバラツキを生じ易いという問題がある。さらに、シート材料のマトリックス樹脂として強化繊維との密着性の良いナイロン糸等のポリアミドを用いた場合、ポリアミド自体の吸水性のために、シート材料を成形する際に金型へ充填する材料の原反を厳密に設定しないと、材料の流動バランスが崩れて、成形品にウエルドの発生が見られたり、強化繊維クロスの位置ずれ等によって先芯の強度の低下やバラツキを生ずるといった問題がある。

【0007】従って、本発明の目的は、前記したような問題がなく、ランダムマット層やクロスマット層中の強化繊維の含有率を多くし、樹脂含有率を下げてでも成形品の強度低下や外観不良を生ずることがなく、成形性に優れた軽量でしかも高強度の繊維強化複合材料を提供することにある。さらに本発明の目的は、このような繊維強化複合シート材料から作製された軽量で、かつ耐圧迫強度の大きな安全靴の先芯、より特定的には、安全靴先芯の規格(JIS T8101 革製安全靴S種)に合格する高強度の安全靴先芯を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、強化繊維の繊維もしくは編物又は一方向性の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層(クロスマット層と総称する)と、ランダム状の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層(ランダムマット層と総称する)とが一体的に接合された繊維強化複合材料であって、上記クロスマット層に用いた熱可塑性樹脂の軟化点が、上記ランダムマット層で用いた熱可塑

性樹脂の軟化点よりも低いことを特徴とする繊維強化複合材料が提供される。好適な態様においては、前記クロスマット層の少なくとも1枚(1ply)が一方向織りされた強化繊維又は一方向性の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂層からなる。一方、ランダムマット層としては、その中の強化繊維の含有量が45~80重量%であることが望ましく、また、強化繊維が、線径9~23 $\mu$ m、カット長さ1/2インチ(12.7mm)~2インチ(50.8mm)の繊維、特にガラス繊維であることが好ましい。さらに本発明によれば、上記のような繊維強化複合材料を加熱、加圧成形して作製した安全靴先芯も提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の繊維強化複合材料は、クロスマット層に用いる熱可塑性樹脂として、ランダムマット層で用いる熱可塑性樹脂よりも軟化性が高い、すなわち軟化点が低い樹脂を用いることを基本的な特徴としている。繊維強化熱可塑性樹脂の多層複合シート材料の場合、従来、層間接着強度の点からクロスマット層とランダムマット層のマトリックス樹脂として同一の熱可塑性樹脂を用いることが一般に行われている。しかしながら、クロスマット層中に埋設されている強化繊維クロス(繊維、編物、一方向マット)は、強化繊維が網目状に錯綜しているため、あるいは繊維間が密接しているため、多層複合シート材料作製時の加熱によっても、強化繊維クロス内での樹脂の流動性が抑制されてしまう。そのため、クロスマット層とランダムマット層のマトリックス樹脂として同一の熱可塑性樹脂を用いた場合、樹脂の流動性が悪くなる。その結果、前記したように、多層複合シート材料作製時にボイド発生が多くなる傾向にあり、また、このようなシート材料を用いて製造した成形品にフクレを生じたり、外観不良や強度の低下、バラツキを生じ易いという問題がある。

【0010】これに対し、本発明者らの研究によれば、クロスマット層とランダムマット層とを積層した構造、特に複数のクロスマット層をコア層とし、その両側面にランダムマット層を配したような構造の多層複合シート材料においては、クロスマット層に用いる熱可塑性樹脂の軟化点がランダムマット層に用いる熱可塑性樹脂の軟化点よりも低い場合に、多層複合シート材料作製時の強化繊維クロス内での樹脂の流動性を確保でき、高い層間接着強度が得られると共に、ボイドを発生する恐れも少ないことが見出された。しかも、多層複合材料中の強化繊維の含有率を高めることができるので、軽量でしかも高強度の材料となる。

【0011】また、本発明の繊維強化複合材料を用いて成形品を製造する場合、成形時の流動性に優れるため、成形品にフクレや外観不良、強度の低下やバラツキを生ずることがない。また、シート材料の強度に方向性がなくしかも強化繊維の含有率が高いため、成形後にも均一

な高い強度を保持し、しかも吸湿による強度低下も抑制される。かくして、軽量であり、成形品全体にわたって高い強度を有し、しかも良好な外観の立体形状の成形品を製造することができる。特に、本発明の繊維強化複合シート材料を用いて安全靴先芯を成形した場合、JIS T8101革製安全靴S種に規定する1,100kg以上の圧迫強度に耐え、しかも靴中の足の発汗による吸湿によっても強度低下がそれ程生じない軽量の安全靴先芯を製造することができる。

【0012】以下、添付図面を参照しながら本発明についてさらに詳細に説明する。図2は、本発明の繊維強化複合材料の好適な層構成の一例を示している。この材料は、母材（マトリックス）の熱可塑性樹脂4aが強化繊維5aの繊維又は編物により補強された複数枚のクロスマット層2からなり、材料に主として耐衝撃性、低吸水性を付与する強度保持用のコア層1と、該コア層1の両側面に一体的に接合され、熱可塑性樹脂4bがその中にランダム状に含有されている強化繊維5bにより補強された主として流動性、成形性を付与するランダムマット層（スキン層もしくは流動層）2とから構成されている。

【0013】図2に示す材料の層構造は、ランダムマット層／コア層（クロスマット層）／ランダムマット層であるが、各層の配列を逆にしたクロスマット層／ランダムマット層／クロスマット層の3層構造や、クロスマット層／ランダムマット層の2層構造とすることもできる。しかしながら、材料の成形性や成形品の外観などの点からは、ランダムマット層の数が多いランダムマット層／クロスマット層／ランダムマット層の層構造が好ましい。なお、用途によってはランダムマット層／クロスマット層／ランダムマット層／クロスマット層の4層構造や、ランダムマット層／クロスマット層／ランダムマット層／クロスマット層／ランダムマット層又は各層の配列を逆にした5層構造あるいはそれ以上の多層構造とすることもできる。また、クロスマット層の枚数や材料全体の厚さは用途に応じて適宜設定できるが、あまりにクロスマット層の枚数が多過ぎたり厚みが厚過ぎると流動性や成形性を損ない易くなるので、一つのクロスマット層の枚数は一般に10枚以下が適当であり、好ましくは5～8枚である。

【0014】クロスマット層2及びランダムマット層3の母材（マトリックス）として用いる熱可塑性樹脂4a、4bとしては、ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12）、ポリアミドアロイ、ポリプロピレン（PP）、ポリカーボネート（PC）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、PBT／PCアロイ等を挙げることができ、これらの中でも特にナイロン6（PA-6）、ポリアミドアロイ、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリフ

ェニレンサルファイド（PPS）が好ましい。ポリアミドアロイとしては、ナイロンを複数種混合し、ナイロン6よりも軟化点を低くしたものが挙げられる。本発明においては、前記したように、クロスマット層2に用いる熱可塑性樹脂4aの軟化点が、ランダムマット層3に用いる熱可塑性樹脂4bの軟化点よりも低くなるように樹脂選定を行う必要がある。

【0015】クロスマット層2に用いる補強用の繊維又は編物を構成する強化繊維の種類としては、ガラス繊維（GF）、カーボン繊維（CF）、アラミド繊維、金属繊維（例えばスチール繊維）等を挙げることができ、これらの中でもガラス繊維が安価であり、製品コストの面においては有利である。クロスマット層に補強用の繊維を用いる場合、少なくとも1枚の一方向織りされた繊維を用いる。一方向織り繊維としては、質量が170～400g/m<sup>2</sup>で、一方向の糸量が繊維全体の糸量の70～90%、反対方向の糸量が30～10%であるような繊維が望ましい。質量が170g/m<sup>2</sup>より小さくなると、繊維の強度が小さくなるため十分な補強効果が得られず、また、400g/m<sup>2</sup>より大きい場合は、樹脂の含浸が不十分になり易い。繊維を用いる場合における織り組織としては、朱子織、綾織、平織等を挙げることができ、そのうち、朱子織が好適である。朱子織は、緯糸が、経糸を1本の次に複数本（2本、3本、4本など）まとめて織る順序で織ったもの、例えば、図3に示すように、経糸11を1本、2本、1本、2本…の順に緯糸12で織ったものであり、1本ずつ織ったものに比べて繊維が移動しやすい。そのため、立体形状に加圧成形する際に、その立体形状に沿って、或る程度繊維が移動して無理な張力がかからなくなり、結果的に均質な製品が得られる。また、一方向性の強化繊維で補強された繊維強化熱可塑性樹脂をクロスマット層として用いることもできる。例えば、強化繊維と樹脂繊維を引き揃え、全体を加熱加圧することにより、一方向性の強化繊維で補強されたクロスマット層が得られる。クロスマット層2における強化繊維の含有量としては、通常30～80重量%に選定され、特に50～65重量%が好ましい。

【0016】ランダムマット層3に用いる補強用のランダム状強化繊維の形態としては、ガラスペーパーのような不織布の形態、チョップドストランドマットのような形態、フィラメントマットのような形態、コンティニュアスストランドマットのような形態を挙げることができ、これらの中でもチョップドストランドマットの形態が流動性や成形性の点で好ましい。これらのランダムマット状物を構成する強化繊維の材料としても、ガラス繊維（GF）、カーボン繊維（CF）、アラミド繊維、金属繊維等を挙げることができ、これらの中でもガラス繊維が安価であるため一般に用いられる。

【0017】ランダムマット状物としてチョップドストランドマットを用いる場合には、それを構成するチョッ

ブドストランドの長さは適宜選定できるが、1/2インチ(12.7mm)~2インチ(50.8mm)とすることが好ましい。チョップドストランドが1/2インチよりも短いと、補強効果が低下し、一方、2インチよりも長過ぎると樹脂マトリックス中に均一に分散させ難く、また成形性も悪くなり易い。また、強化繊維の長さを1/2~2インチとすることにより、ランダムマット層3における強化繊維の含有率を45~80重量%まで上げることができる。このような多量の強化繊維を含有しても、材料が金型内で多少の位置ずれをしても流動性が良く、かつ、強化繊維を多量に含むこの層が強度のバラツキをカバーする役割も果たす。当然のことながら、強化繊維の含有率を高くした場合、繊維長さが2インチの場合よりも1/2インチに近い短い場合の方が成形性は良くなる。

【0018】また、強化繊維、特にガラス繊維の線径は、9~23 $\mu$ mの範囲が好ましい。線径が9 $\mu$ mに満たない強化繊維では、線径が細くなるので強化繊維の表面積が増加し、繊維表面全体の濡れ性を良くするために樹脂量も多く必要となる。また、線径が小さくなるに従い、ストランド内への樹脂の含浸が悪くなり、成形品にボイドが残る易くなる。従って、強化繊維含有量が低下することやボイドの残留が増加することにより、成形品の強度が低下する。一方、強化繊維の線径が23 $\mu$ mより大きくなると、繊維自体のしなやかさや流動性が低下し、また脆くなる。従って、例えば成形品が靴先芯の場合、靴先芯の折れ曲がり部分への強化繊維の分布が悪くなり、その部分の樹脂分が多くなって必要強度が出にくくなる。

【0019】本発明の繊維強化複合シート材料の材料全体の厚さは、これらのシート材料を成形して作る最終製品に要求される厚さ及び成形性等を考慮して定めるものであるが、通常1~15mm程度であり、好ましくは1.5~10mmである。また、スキン層とコア層の比率、あるいはランダムマット層とクロスマット層の比率も、最終製品に要求される性質や成形性等を考慮して適宜選定することができる。

【0020】本発明の繊維強化複合シート材料は、通常、各コア層1及びスキン層3となるシート材をそれぞれ別個に成形し、その後、それらのシート材をプレス等によって所定の温度(約200~550℃)に加熱しながら約3~200kg/cm<sup>2</sup>の面圧で所定時間加圧し、接合することによって製造できる。この際、コア層1又はスキン層3を形成するために予め成形されるシート材は、補強材(強化繊維の織物、編物、チョップドストランドマット等)に樹脂が完全に含浸し、気泡の殆ど無い形態のシート材であってもよいし、あるいは補強材とマトリックス樹脂とが適当に接合しただけで内部に空隙が残っている形態のシート材であってもよい。後者のシート材を用いる場合には、接合工程において加圧加熱

を充分行うことにより、補強材中に樹脂を充分含浸させることができる。あるいはまた、コア層1とスキン層3を構成する各補強材及びマトリックス樹脂フィルムを所定の順序で重ね、全体を加圧加熱することにより、コア層とスキン層を同時に全体的に接合し、シート材料を製造することもできる。

【0021】クロスマット層2として使用するシート材の成形に使用するマトリックス樹脂の形態としては、フィルム、パウダー、繊維等を挙げることができ、中でも、コスト、取り扱いの容易さの点でフィルムが適する。また、補強用の織物又は編物にはマトリックスに適した表面処理を施すことが好ましい。例えば、ガラス繊維の場合であれば、アミノシラン、エボキシシラン、メタクリルシラン、クロロシラン等のシランカップリング剤で常法により表面処理が行われる。このような表面処理を施した織物又は編物にマトリックス樹脂フィルムを重ね、加熱加圧することにより、補強用の織物又は編物とマトリックス樹脂とからなるシート材を形成でき、それをクロスマット層2として使用できる。

【0022】一方、ランダムマット層3として使用するシート材の成形に使用するマトリックス樹脂の形態としても、フィルム、パウダー、繊維等があるが、このうち、コスト、取り扱いの容易さの点で繊維が適する。繊維形態のマトリックス樹脂を用いる場合には、例えば、強化繊維と樹脂繊維とを引き揃え、チョップドストランドに切断し、マット状とし、全体を加熱加圧することにより、チョップドストランドマットとマトリックス樹脂とからなるシート材を形成できる。また、強化繊維のチョップドストランドと樹脂繊維のチョップドストランドと一緒にカーディングしてフィラメントマットを形成し、それを加熱加圧することでフィラメントマットとマトリックス樹脂とからなるシート材を形成できる。このようにして作成したシート材はランダムマット層3として使用できる。なお、樹脂繊維と混合して使用する強化繊維としてガラス繊維を用いる場合には、ガラス繊維の樹脂に対する接着性を高め、かつ樹脂の良好な含浸性を高めるために、少量(数%以下)のエボキシ樹脂や、 $\gamma$ -アミノプロピトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドオキシプロピトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピトリメトキシシラン、ビニルトリ- $\beta$ -メトキシエトキシシラン等のシランカップリング剤、テトラエチレンペンタミンジステアレート、低分子量ポリエチレンエマルジョン等の潤滑剤を添加することもできる。

【0023】本発明の繊維強化複合材料は、例えば安全靴先芯、繊維機の綜統棒の芯材など、軽量でしかも高い強度が要求される種々の製品の成形用シート材料として用いることができる。特に深絞り成形及び高強度が要求される用途にきわめて好適であり、典型的な用途として安全靴先芯を挙げることができる。図4は、本発明の繊維強化複合シート材料を用いて成形した安全靴先芯の一例



を示している。先芯20は、使用に際して爪先を覆うように安全靴の爪先部に合ったドーム状の形状を有する。先芯20のドーム状部21の下端縁には内側に向けられたスカート部22が一体に成形されている。このような安全靴先芯の成形方法としては、前記特開平5-147

146号に記載されているような方法など、公知の方法を用いることができる。

【0024】本発明の材料を用いて安全靴先芯等を製造する場合の好適な材料構成を表1に示す。

【表1】

	ランダムマット層（スキン層）				クロスマット層（コア層）									材料全体 の厚み (mm)
	母 材 (7トリックス)	ガ ラ ス 繊 維			母 材 (7トリックス)	ガ ラ ス 繊 維								
		線径 ( $\mu$ m)	カット長さ (インチ)	含有率 (wt %)		質 量 (g/m <sup>2</sup> )	クロス の枚数	クロス の形態	引張強度 (kgf/25mm)		織り密度 (本/25mm)			
比 較 材	ナイロン6	9~13	2	45	ナイロン6	205 ~ 215	8以上	平織り	100	80	42	32	1.5 ~ 4	
本発明材			1/2 ~ 2	45 ~ 80	ポリ アミド系	215 以上	5~8 (5以 上)	トルコ朱子 織り 又は トルコ朱子 織り + 表面処理済 平織り 又は 一方向材	200 ~ 245 (200 以上)	36 (30 以上)	46 ~ 49 (40 以上)	25 ~ 33 (25 以上)	1.5 ~ 10	
備考	1) 縦方向：先芯の親指側から小指側へ方向 2) 横方向：先芯の爪先方向													

材料の強度を保持するための強化層として、材料の剛性を高める効果を有するガラス繊維を織成したクロス又は一方向性のガラス繊維で補強したクロスマット層を用いる場合、前記したように成形時に材料の流動性が低下してしまう。また、安全靴先芯のような深絞り成形を行う場合、材料の剛性が高いと成形時に金型内への挿入性が悪くなるために、クロスマット層の母材として、材料溶融のときにランダムマット層の母材として用いたナイロン6よりも軟化性を高めたポリアミドアロイ等を使用し、材料全体をハイブリッド（混成物）化したものを使用する必要がある。

【0025】また、クロスマット層における強化繊維クロスの枚数（ply数）も、金型内への挿入性と成形品におけるボイドの発生に影響があり、表1に示すように、同等の強度を達成する場合に、クロスマット層とランダムマット層に同一のマトリックス樹脂（ナイロン6）を用いた比較材においては強化繊維クロスが8枚以上必要であったが、本発明材の場合には5~8枚（5枚以上）で同等以上の強度を達成することができた。さらに、クロスマット層における強化繊維クロスの形態は先芯の要求特性（特に、JIS規格S種の耐圧迫強度：1,100kg以上）に特に関係があり、比較材の平織りクロスに代えて、トルコ朱子織り、又はトルコ朱子織り+表面処理済み（日東紡績（株）のNKB処理）の平織りクロス、あるいは一方向材のものを使用することにより、高い耐圧迫強度を有し、十分にJIS規格S種の要求を満たすことができた。従って、コア層に含まれる

クロスマット層の少なくとも1枚、好ましくは半数以上は、トルコ朱子織りされた又は一方向性の強化繊維で補強されたクロスマット層であることが望ましい。

【0026】表1に示されているように、先芯性能を満足できるクロスマット層（コア層）の好適な構成は、コア層を構成する一方向織り織物の引張強度（kgf/25mm）が縦方向（先芯の親指側から小指側へ方向）で200以上、横方向（先芯の爪先方向）で30以上であり、また、織り密度（本/25mm）は縦方向で40以上、横方向で25以上であり、またガラス質量は215（g/m<sup>2</sup>）以上である。以上のことから、本発明による繊維強化複合材料は、ランダムマット層中のガラス繊維の長さ含有率（wt%）、及びクロスマット層（コア層）の枚数（ply数）や織り密度（本/25mm）等を変えることにより、成形品の強度を自由に変わることができ、また複雑な形状の成形品の成形にも充分に対応できることが明らかである。

【0027】

【実施例】以下、本発明の繊維強化複合材料の安全靴の先芯用材料としての物性、強度等の効果を具体的に確認した幾つかの例を実施例として示すが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。下記表2に示すような構成の2枚のランダムマット層の間にコア層（クロスマット層）を挟んだ状態で型枠に入れ、これを上下鏡面板に挟んでプレス内に配置し、温度約260℃、圧力約100kg/cm<sup>2</sup>の条件で加熱加圧し、繊維強化複合シート材料を製造した。なお、ラン



ダムマット層としては、母材としてナイロン6を用い、  
ガラス繊維の含有率 (wt%) を表2に変えたものを使用す。  
【表2】  
用した。得られたシート材料の物性を表2に併せて示

例No.	1	2	3	4	5	6
ランダムマット層の ガラス繊維含有率 (wt%)	45	55	60	65	50	60
コア層の母材	ポリアミドアロイ				共重合ナイロン	
					7ply	6ply
コア層の クロスの形態	平織り クロス 8ply	・表面処理済みの平織りクロス：4ply ・トルコ朱子織りクロス：4ply ガラス質量：215(g/m <sup>2</sup> ) 糸量：縦86%、横14% 引張強さ(kgf/25mm)： 縦200、横36 織り密度(本/25mm)： 縦46、横33 合計 8ply			・トルコ朱子織りクロス のみ ガラス質量： 305(g/m <sup>2</sup> ) 糸量：縦88%、横12% 引張強さ(kgf/25mm)： 縦245、横36 織り密度(本/25mm)： 縦49、横25	
物性	曲げ強度(kg/mm <sup>2</sup> )	30	40	42	45	43
	曲げ弾性率(kg/mm <sup>2</sup> )	950	1,300	1,360	1,370	1,340

【0028】次に、前記各シート材料から成形した先芯について、JIS T8101革製安全靴S種に規定する1,100kgの圧迫荷重をかけたときの爪先の隙間の変化を調べた。その結果を表3に示す。

【表3】

例No.	1,100 kg荷重付加時の		隙間22mm時の 荷重(kg)
	隙間(mm)	破壊の有無	
1	28	有	1,700
2	29	無	2,015
3	30	無	1,975
4	30	無	1,966
5	29	無	2,085
6	29	無	2,000
備考	JIS T8101のS種基準： 1,100 kg荷重付加時において、先芯 先端の隙間が22mm以上あり、かつ破壊 のないこと		

表2及び表3に示す結果から明らかなように、ランダム  
マット層中のガラス繊維含有率とコア層の強化繊維クロ  
スの構成を変えたことにより、明らかに強度に差異が生  
じていることがわかる。

【0029】前記各シート材料から成形した先芯につい  
て、種々の吸水率において、爪先の隙間高さが22mm  
の時の圧迫強度を測定した。その結果を図5に示す。ま  
た、先芯に1,100kgの圧迫荷重をかけた時の隙間  
高さの吸水率による変化を図6に示す。なお、例No.  
1の最大吸水率は5%、例No. 3及びNo. 5の最大  
吸水率は4%であった。先芯は、靴内での足の発汗によ

る吸湿で圧迫強度が低下し、吸水率により明らかに強度  
の差が出る。図5及び図6から明らかなように、全体的  
にガラス繊維の含有率が高く、また、コア層がトルコ朱  
子織りのガラス繊維で補強されたクロスマット層を含む  
例No. 3及びNo. 5の先芯が、例No. 1の先芯に  
比べて強度低下が少なかった。

## 【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明の繊維強化複合材  
料は、クロスマット層に用いる熱可塑性樹脂として、ラン  
ダムマット層で用いる熱可塑性樹脂よりも軟化性が高い、  
すなわち軟化点が高い樹脂を用いているため、多層複  
合シート材料作製時の強化繊維クロス内での樹脂の流  
動性を確保でき、高い層間接着強度が得られると共に、  
ボイドを発生する恐れも少なく、しかも、多層複合材料  
中の強化繊維の含有率を高めることができるので軽量で  
しかも高い強度を有する。また、成形性を重視した材料  
から強度を重視した材料まで、幅広い物性の材料が得ら  
れ、材料選択の融通性が広がる。

【0031】また、本発明の繊維強化複合材料を用いて  
成形品を製造する場合、成形時の流動性に優れるため、  
成形品にフレや外観不良、強度の低下やバラツキを生  
ずることがない。また、シート材料の強度に方向性がな  
くしかも強化繊維の含有率が高いため、成形後にも均一  
な高い強度を保持し、しかも吸湿による強度低下も抑制  
される。かくして、軽量であり、成形品全体にわたって  
高い強度を有し、しかも良好な外観の立体形状の成形品  
を製造することができる。特に、本発明の繊維強化複  
合シート材料を用いて安全靴先芯を成形した場合、JIS  
T8101革製安全靴S種に規定する1,100kg  
以上の圧迫強度に耐え、しかも靴中の足の発汗による吸

湿によっても強度低下がそれ程生じない軽量の安全靴先芯が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の成形用シート材料の構造を示す概略部分断面図である。

【図2】本発明の繊維強化複合材料の構造例を示す概略部分断面図である。

【図3】朱子織りの概略説明図である。

【図4】本発明の安全靴先芯の一例を示す概略斜視図である。

【図5】先芯の爪先の隙間高さが22mmの時の圧迫強

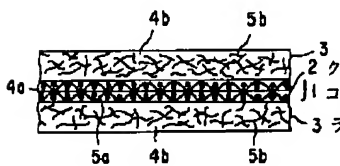
度の吸水率による変化を示すグラフである。

【図6】先芯に1,100kgの圧迫荷重をかけた時の爪先の隙間高さの吸水率による変化を示すグラフである。

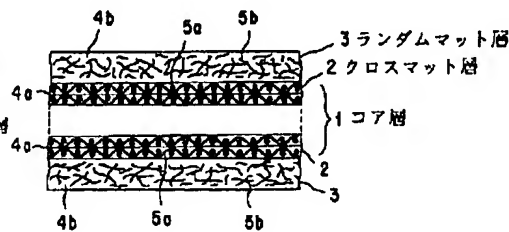
【符号の説明】

- 1 コア層
- 2 クロスマット層
- 3 ランダムマット層（スキン層）
- 4a, 4b 熱可塑性樹脂
- 5a, 5b 強化繊維
- 20 先芯

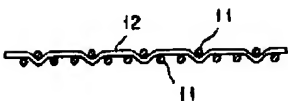
【図1】



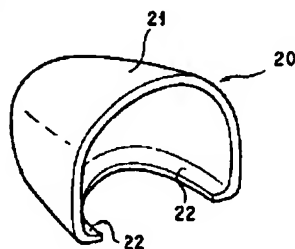
【図2】



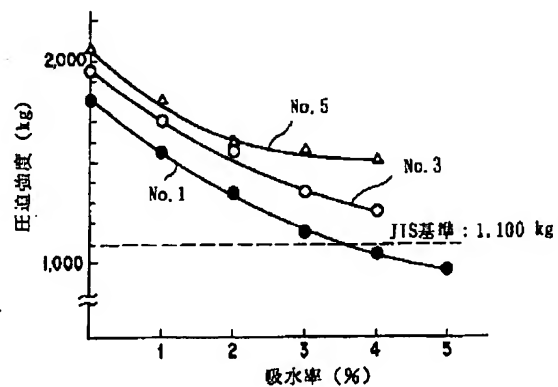
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

